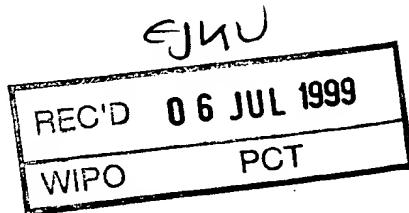


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



**Bescheinigung**

EP 99/3545

09/701963

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung  
unter der Bezeichnung

"Verbundelemente enthaltend kompakte Polyisocyanat-Polyadditions-  
produkte"

am 5. Juni 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-  
chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole  
B 32 B, B 63 B und E 01 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 23. März 1999

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Hoiß

Zeichen: 198 25 083.5

Patentansprüche

5 1. Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

(i) 2 bis 20 mm Metall,

10 (ii) 10 bis 100 mm kompakte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) Polyetherpolyalkoholen gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Katalysatoren und/oder (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,

15 (iii) 2 bis 20 mm Metall.

2. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (b) eine Mischung einsetzt, die enthält:

20 (b1) 40 bis 99 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,99 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 8000 und

25 (b2) 1 bis 60 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 5 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 8000.

3. Verbundelemente nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als (b) eine Mischung einsetzt, die enthält:

30 (b1) 40 bis 98 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,99 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 8000,

35 (b2) 1 bis 60 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 5 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 8000 und

40 (b3) 1 bis 50 Gew.-% mindestens einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindung, die ein Kohlenwasserstoffgerüst mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweist.

4. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthält.
5. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (ii) ein Elastizitätsmodul von >275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C, eine Adhäsion zu (i) und (iii) von >4 MPa, eine Dehnung von >30% im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C, eine Zugfestigkeit von >20 MPa und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa aufweist.
6. Verfahren zur Herstellung von Verbundelementen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen (i) und (iii) durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) Polyetherpolyalkoholen gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Katalysatoren und/oder (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen kompakte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte herstellt, die an (i) und (iii) haften.
7. Verbundelemente erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 6.
8. Verbundelemente nach Anspruch 7, die die Eigenschaften gemäß Anspruch 5 aufweisen.
9. Verwendung von Verbundelementen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 7 oder 8 als Konstruktionsteile im Schiffbau, beispielsweise in Schiffsrümpfen und Laderaumabdeckungen, oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken.
10. Schiffe oder Brücken enthaltend Verbundelemente nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 7 oder 8.

1122 05 00

Verbundelemente enthaltend kompakte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

10 (i) 2 bis 20 mm, bevorzugt 5 bis 20 mm, besonders bevorzugt 5 bis 10 mm Metall,

15 (ii) 10 bis 100 mm kompakte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) Polyetherpolyalkoholen gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Katalysatoren und/oder (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,

20 (iii) 2 bis 20 mm, bevorzugt 5 bis 20 mm, besonders bevorzugt 5 bis 10 mm Metall.

Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung dieser Verbundelemente und deren Verwendung.

25 Für Konstruktion von Schiffen, beispielsweise Schiffsrümpfen und Laderaumabdeckungen, Brücken oder Hochhäusern müssen Konstruktionsteile verwendet werden, die erheblichen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten können. Derartige Konstruktionsteile bestehen aufgrund dieser Anforderungen üblicherweise aus Metallplatten oder Metallträgern, die durch eine entsprechende Geometrie oder geeignete Verstrebungen verstärkt sind. So bestehen Schiffsrümpfe von Tankschiffen aufgrund von erhöhten Sicherheitsnormen üblicherweise aus einem inneren und einem äußeren Rumpf, wobei jeder Rumpf aus 15 mm dicken Stahlplatten, die durch ca. 30 2 m lange Stahlverstrebungen miteinander verbunden sind, aufgebaut ist. Da diese Stahlplatten erheblichen Kräften ausgesetzt sind, werden sowohl die äußere, als auch die innere Stahlhülle durch aufgeschweißte Verstärkungselemente verstärkt. Nachteilig an diesen klassischen Konstruktionsteilen wirken sich sowohl die 35 erheblichen Mengen an Stahl aus, die benötigt werden, als auch die zeit- und arbeitsintensive Herstellung. Zudem weisen derartige Konstruktionsteile ein erhebliches Gewicht auf, wodurch sich eine geringere Tonnage der Schiffe und ein erhöhter Treibstoffbedarf ergibt. Zusätzlich sind solche klassischen Konstruktionselemente auf der Basis von Stahl sehr pflegeintensiv, da sowohl die 40

45

äußerer Oberfläche, als auch die Oberflächen der Stahlteile zwischen der äußeren und inneren Hülle regelmäßig gegen Korrosion geschützt werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Konstruktionsteile zu entwickeln, die großen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten und beispielsweise im Schiff-, Brücken- oder Hochhausbau Verwendung finden können. Die zu entwickelnden Konstruktionsteile, auch Verbundelemente genannt, sollen als Ersatz für bekannte Stahlkonstruktionen dienen und insbesondere 10 Vorteile hinsichtlich Gewicht, Herstellprozeß und Wartungsintensität aufweisen. Insbesondere sollten die Verbundelemente mit großen Abmessungen einfach und schnell herzustellen sein und zudem durch eine verbesserte Stabilität gegen Hydrolyse im Schiffbau verwendbar sein.

15

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die eingangs beschriebenen Verbundelemente gelöst.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente werden unter Verwendung von 20 Polyetherpolyalkoholen zur Umsetzung mit den Isocyanaten hergestellt. Die Verwendung von Polyetherpolyalkoholen bietet erhebliche Vorteile durch eine verbesserte Stabilität der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte gegen eine hydrolytische Spaltung und aufgrund der geringeren Viskosität, jeweils im Vergleich mit Polyesterpolyalkoholen. Die verbesserte Stabilität gegen Hydrolyse ist insbesondere bei einem Einsatz im Schiffbau vorteilhaft. Die geringere Viskosität der Polyetherpolyalkohole und der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) enthaltend die Polyetherpolyalkohole ermöglicht eine schnellere und einfache Befüllung des 25 Raumes zwischen (i) und (iii) mit der Reaktionsmischung zur Herstellung der Verbundelemente. Aufgrund der erheblichen Abmessungen insbesondere von Konstruktionsteilen im Schiffbau sind niedrigviskose Flüssigkeiten von erheblichem Vorteil.

35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente kann man daher durchführen, daß man zwischen (i) und (iii) durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) Polyetherpolyalkoholen gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Katalysatoren und/oder (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen kompakte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte herstellt, die an (i) und (iii) haften.

Bevorzugt kann man die Oberflächen von (i) und/oder (iii), an die (ii) nach der Herstellung der Verbundelemente haftet, mit Sand bestrahlen. Dieses Sandstrahlen kann nach üblichen Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann man die Oberflächen unter hohem Druck 45 mit üblichem Sand bestrahlen und damit beispielsweise reinigen

3. 12. 05. 00

und Aufrauen. Geeignete Apparaturen für eine solche Behandlung sind kommerziell erhältlich.

Durch diese Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii), die 5 nach der Umsetzung von (a) mit (b) gegebenenfalls in Gegenwart von (c) und/oder (d) in Kontakt mit (ii) stehen, führt zu einer deutlich verbesserten Haftung von (ii) an (i) und (iii). Das Sandstrahlen wird bevorzugt direkt vor der Einbringung der Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und 10 (iii) durchgeführt.

Nach der erfindungsgemäßen Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii) werden diese Schichten in geeigneter Anordnung, beispielsweise parallel zueinander, fixiert. Der Abstand wird üblicherweise so gewählt, daß der Raum zwischen (i) und (iii) eine Dicke 15 von 10 bis 100 mm aufweist. Die Fixierung von (i) und (iii) kann beispielsweise durch Abstandshalter erfolgen. Die Ränder des Zwischenraumes können bevorzugt derart abgedichtet werden, daß der Raum zwischen (i) und (iii) zwar mit (a) und (b) und gegebenenfalls (c) und/oder (d) gefüllt werden kann, ein Herausfließen 20 dieser Komponenten aber verhindert wird. Das Abdichten kann mit üblichen Kunststoff- oder Metallfolien und/oder Metallplatten, die auch als Abstandshalter dienen können, erfolgen.

25 Die Schichten (i) und (iii) können bevorzugt als übliche Metallplatten, beispielsweise Stahlplatten, mit den erfindungsgemäßen Dicken eingesetzt werden.

Die Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) kann sowohl in 30 vertikaler Ausrichtung von (i) und (iii), als auch in horizontaler Ausrichtung von (i) und (iii) erfolgen.

Das Befüllen des Raumes zwischen (i) und (iii) mit (a), (b) und gegebenenfalls (c) und/oder (d) kann mit üblichen Förder- 35 einrichtungen, bevorzugt kontinuierlich, durchgeführt werden, beispielsweise Hoch- und Niederdruckmaschinen, vorzugsweise Hochdruckmaschinen.

Die Förderleistung kann in Abhängigkeit des zu befüllenden Volumens variiert werden. Um eine homogene Durchhärtung von (ii) zu gewährleisten, wird die Förderleistung und Fördereinrichtung derart gewählt, daß der zu befüllende Raum innerhalb von 5 bis 20 min mit den Komponenten zur Herstellung von (ii) gefüllt werden kann.

Als Schichten (i) und (iii), üblicherweise Platten, können üblicherweise Metalle verwendet werden, beispielsweise Eisen, üblicher Stahl, alle Arten von veredeltem Stahl, Aluminium und/oder Kupfer.

5

Sowohl (i) als auch (ii) können beschichtet, beispielsweise gründiert, lackiert und/oder mit üblichen Kunststoffen beschichtet bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente eingesetzt werden. Bevorzugt werden (i) und (iii) unbeschichtet und 10 besonders bevorzugt beispielsweise durch übliches Sandstrahlen gereinigt eingesetzt.

Die Herstellung der kompakten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten (ii), üblicherweise Polyurethan- und gegebenenfalls Polyisocyanatprodukten, insbesondere Polyurethanelastomeren, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Katalysatoren, (d) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen ist vielfach beschrieben worden. Unter kompakten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten sind solche zu verstehen, die keinen zelligen Aufbau aufweisen, wie er beispielsweise für Polyurethanschaumstoffe üblich ist. Um diesen kompakten Aufbau zu gewährleisten, wird die Zugabe von Treibmitteln zu den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) vermieden. Um einen Schäumprozeß weitestgehend zu 25 vermeiden, sollten sowohl die Ausgangskomponenten (b) und gegebenenfalls (c) und (d) als auch die Oberflächen von (i) und (iii), die mit den Reaktionskomponenten in Berührung kommen, bevorzugt trocken sein.

30 Der Wassergehalt in der Reaktionsmischung enthaltend (a), (b) und gegebenenfalls (c) und/oder (d) beträgt bevorzugt 0 bis 0,03 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung. Der Wassergehalt insbesondere in der Komponente (b) kann beispielsweise durch Destillation entsprechend eingestellt werden. Es ist zudem 35 möglich, der Reaktionsmischung Verbindungen zuzugeben, die Wasser binden und damit eine Treibreaktion verhindern. Derartige Verbindungen, beispielsweise Molekularsiebe, sind allgemein bekannt. Z.B. können Silikate und Oxazolidine in geeigneter, bevorzugt fein verteilter Form verwendet werden. Diese Verbindungen 40 können bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, der Reaktionsmischung, bevorzugt der Komponente (b), zugesetzt werden.

Die Ausgangsstoffe (a), (b), (c) und (d) in dem erfindungsgemäßen 45 Verfahren werden im Folgenden beispielhaft beschrieben:

112205-000

Als Isocyanate (a) kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate in Frage, die gegebenenfalls nach allgemein bekannten Verfahren biuretisiert und/oder isocyanuriert worden sein können. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylendiisocyanat-1,4, Lysinesterdiisocyanate (LDI), Hexamethylendiisocyanat-1,6 (HDI), Cyclohexan-1,3- und/oder 1,4-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotolylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-15 methylcyclohexan (IPDI), 2,4- und/oder 2,6-Tolylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und/oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Isocyanate. Außerdem können Ester-, Harnstoff-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretdion-20 und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt werden 2,4'-, 2,2'- und/oder 4,4'-MDI und/oder Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate eingesetzt, besonders bevorzugt Mischungen enthaltend Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und mindestens 25 eines der MDI-Isomere.

Als (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen werden erfindungsgemäß Polyetherpolyalkohole, zweckmäßigerweise solche mit einer mittleren Funktionalität von 1 bis 8, vorzugsweise 1,5 30 bis 6, und einem Molekulargewicht von 400 bis 8000 verwendet.

Beispielsweise kommen als Polyetherpolyalkohole, die nach bekannter Technologie durch Anlagerung von Alkylenoxiden, beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylen-35 oxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid an übliche Startersubstanzen erhältlich sind. Als Startersubstanzen können beispielsweise bekannte aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Verbindungen eingesetzt werden, mindestens eine Hydroxylgruppen und/oder mindestens eine Aminogruppen enthalten. Beispielsweise können als Startersubstanzen Ethandiol, Diethylen-glykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Zucker, beispielsweise Saccharose, Pentaerythrit, 45 Sorbitol, Ethylendiamin, Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2-(Ethylamino)ethylamin, 3-(Methylamino)propylamin, Diethyltri-

mamin, Dipropylentriamin und/oder N,N'-Bis(3-amino-propyl)-ethylen diamin.

Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder 5 als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

10 Gegebenenfalls können zusätzlich zu den Polyetherpolyalkoholen weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen als (b) verwendet werden, beispielsweise solche die als gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre und/ 15 sekundäre Aminogruppen aufweisen, z.B. Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyesterpolyalkohole, Polythioether-polyole, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Diese gegebenenfalls zusätzlich zu den Polyetherpolyalkoholen einzusetzenden Verbindungen weisen üblicherweise eine Funktionalität von 2 bis 6 und ein Molekulargewicht 20 von 400 bis 8000 auf.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen 25 Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Die Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine 30 Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von 480 bis 3000, vorzugsweise 600 bis 2000.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen sind zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Polyetherpolyalkoholen des weiteren Substanzen geeignet, die ein Kohlenwasserstoffgerüst mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweisen. Unter dem Ausdruck Kohlenwasserstoffgerüst ist eine ununterbrochene Abfolge von Kohlenstoffatomen zu verstehen, die nicht wie beispielsweise im Falle von Ethern mit Sauerstoffatomen unterbrochen ist. Als solche Substanzen, im Folgenden auch 40 als (b3) bezeichnet, können beispielsweise Rizinusöl und deren Derivate eingesetzt werden.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Polyetherpolyalkoholen gegebenenfalls Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <400 als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel

bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Härte, kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vor 5 teilhaft erweisen. Die Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 60 bis 300 auf. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/ oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propan- 10 diol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan, niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide 15 auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle und/oder Diamine wie z.B. Diethyltoluendiamin und/oder 3,5-Dimethylthio-2,4-toluenediamin.

20 Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Iso- 25 cyanaten reaktiven Verbindungen (b), zum Einsatz.

Außerdem können zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Polyetherpolyalkoholen aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/ oder aromatische Carbonsäuren zur Optimierung des Härtungsverlaufs 30 bei der Herstellung von (ii) eingesetzt werden. Beispiele für solche Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Bernstein- säure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phenyllessigsäure, Phthalsäure, Rizinolsäure, Toluolsulfonsäure, Derivate der genannten Säuren, 35 Isomere der genannten Säuren und beliebigen Mischungen der genannten Säuren. Der Gewichtsanteil dieser Säuren kann 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (b), betragen.

40 Bevorzugt setzt man als (b) eine Mischung ein, die enthält:

(b1) 40 bis 99 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,99 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 8000 und

(b2) 1 bis 60 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 5 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 8000.

5 Besonders bevorzugt setzt man als (b) eine Mischung ein, die enthält:

10 (b1) 40 bis 98 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,99 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 8000,

(b2) 1 bis 60 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 5 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 8000 und

15 (b3) 1 bis 50 Gew.-% mindestens einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindung, die ein Kohlenwasserstoffgerüst mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweist.

20 Insbesondere können die genannten, bevorzugten Mischungen zusätzlich die bereits genannten Carbonsäuren enthalten.

25 Bevorzugt ist das Gewichtsverhältnis von Polyetherpolyalkoholen zu Polyesterpolyalkoholen in der Komponente (b) >100, besonders bevorzugt >1000, insbesondere werden zur Herstellung von (ii) keine Polyesterpolyalkohole als (b) eingesetzt.

30 Mit dem Einsatz von Amin-gestarteten Polyetherpolyalkoholen kann zudem das Durchhärteverhalten von der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) verbessert werden. Bevorzugt werden die Verbindungen (b), wie auch die Komponenten (c) und (d), mit einem möglichst geringen Gehalt an Wasser eingesetzt, um die Bildung von Kohlendioxid durch Reaktion des Wassers mit Isocyanatgruppen 35 zu vermeiden.

40 Als Katalysatoren (c) können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, die die Reaktion von Isocyanaten mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen stark beschleunigen, wobei vorzugsweise ein Gesamtkatalysatorgehalt von 0,001 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, verwendet wird. Beispielsweise können folgende Verbindungen verwendet werden: Triethylamin, Tributylamin, 45 Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-diamino-diethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclo-

hexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylmethylenediamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Dimethylpiperazin, N-Dimethylaminooethylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-(2,2,0)-octan, 5 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (Dabco) und Alkanolamin-verbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N',N-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriazine, z.B. N, N', N-Tris-(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und vorzugsweise Zinnsalze, wie Zinndioctoat, Zinndiethylhexoat, Dibutylzinndilaurat und/oder Dibutylidilaurylzinnmercaptid, 10 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie 15 Natriumhydroxid, Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, und/oder Alkalosalze von langketigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen.

20 Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, die Herstellung von (ii) in Gegenwart von (c), um die Reaktion zu beschleunigen, durchzuführen.

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadid-25 tionsprodukte (ii) können gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Füllstoffen weitere (d) Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatische 30 wirkende Substanzen.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die 35 Zellstruktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali-40 oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethan-disulfonsäure und Ricinolsäure. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), angewandt.

Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, 5 Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäure-diethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flammenschutzpolyole. Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammenschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, 10 Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähgraphit oder Cyanursäurederivate, wie z.B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammeschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammoniumpolyphosphat, Melamin und Blähgraphit und/oder gegebenenfalls 15 aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanat-polyadditionsprodukte verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der genannten Flammeschutzmittel, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven 20 Verbindungen, zu verwenden.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel 25 zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Be- schichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Minerale, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrisotil und Talkum, Metalloxide, wie 30 Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und Glasfasern geringer Länge. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Ppropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf 35 der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern. Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden. 40 45 Bevorzugt setzt man bei der Herstellung von (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe ein. Als Füllstoffe verwendet man bevorzugt

Talkum, Kaolin, Calciumcarbonat, Schwerspat, Glasfasern und/oder Mikroglaskugeln. Die Größe der Partikel der Füllstoffe ist bevorzugt so zu wählen, daß das Eintragen der Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und (iii) nicht behindert wird. Besonders bevorzugt weisen die Füllstoffe eine Partikelgröße von < 0,5 mm auf.

Die Füllstoffe werden bevorzugt in Mischung mit der Polyolkomponente bei der Umsetzung zur Herstellung der Polyisocyanat-  
10 Polyadditionsprodukte eingesetzt.

Die Füllstoffe können dazu dienen, den im Vergleich beispielsweise zum Stahl größeren thermischen Ausdehnungskoeffizient der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zu verringern und damit dem  
15 des Stahls anzupassen. Dies für einen nachhaltig festen Verbund zwischen den Schichten (i), (ii) und (iii) besonders vorteilhaft, da damit geringere Spannungen zwischen den Schichten bei thermischer Belastung auftreten.

20 Das Gewicht von (ii) entspricht per Definition dem Gewicht der zur Herstellung von (ii) eingesetzten Komponenten (a), (b), den Füllstoffen und gegebenenfalls (c) und/oder weiteren (d).

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden die Isocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Isocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,85 bis 1,25 : 1, vorzugsweise 0,95 bis  
30 1,15 : 1 und insbesondere 1 bis 1,05 : 1, beträgt. Falls (ii) zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1, angewandt.

35 Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden üblicherweise nach dem one shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik hergestellt.

40 Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zwei-komponentenverfahren zu arbeiten und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), gegebenenfalls die Katalysatoren (c) und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe sowie Füllstoffe (d) in der  
45 Komponente (A) zu vereinigen und bevorzugt innig miteinander zu vermischen und als Komponente (B) die Isocyanate zu verwenden.

Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C, gemischt und wie bereits beschrieben in den Raum zwischen (i) und (iii) eingebracht. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers 5 oder einer Rührschncke oder Gegenstromvermischung bei Hochdruckverarbeitung durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur, d.h. die Temperatur, bei die die Umsetzung erfolgt, beträgt üblicherweise > 20 °C, bevorzugt 50 bis 150 °C.

10 Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) der erfindungsgemäß hergestellten Verbundelemente weisen bevorzugt ein Elastizitätsmodul von >275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C (nach DIN 53457), eine Adhäsion zu (i) und (iii) von >4 MPa (nach DIN 53530), eine Dehnung von >30% im Temperaturbereich von -45 bis 15 +50 °C (nach DIN 53504), eine Zugfestigkeit von >20 MPa (nach DIN 53504) und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa (nach DIN 53421) auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Verbund-20 elemente weisen folgende Vorteile gegenüber bekannten Konstruktionen auf:

- Streben und ähnliche Versteifungselemente werden 25 fast vollständig überflüssig. Dies führt zu einer erheblichen Kostenreduktion in der Produktion durch Materialersparnis und einen wesentlich einfacheren Korrosionsschutz.
- Bei einem Einsatz im Schiffbau ergeben sich 30 durch das geringere Gewicht eine höhere Tonnage bzw. ein geringerer Treibstoffverbrauch.
- Die Wartung beispielsweise hinsichtlich 35 Korrosionsschutz wird wesentlich vereinfacht. Dadurch ergeben sich längere Instandsetzungintervalle.
- Die Sandwichstruktur mit dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt, beispielsweise dem Polyurethanelastomer, führt zu einer besseren Energieabsorption und damit geringeren Rißfortpflanzung. Bekannte Stahlkonstruktionen neigen nach 40 einer Perforierung bei weiterer Belastung stark zu einer Rißbildung, d.h. die Leckage breitet sich großflächig über den Schiffsrumph aus. Dadurch ergibt sich eine Minimierung des Schadensrisikos im Falle von Unfällen oder extremen Be-45

lastungen. Dieser verbesserte Sicherheitsstandard ist insbesondere für Tankschiffe vorteilhaft.

- 5 • Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte auf der Basis von Polyetherpolyalkoholen sind stabiler gegen einen hydrolytischen Abbau als Produkte auf der Basis von Polyesterpolyalkoholen. Dies bietet insbesondere für einen Einsatz der Verbundelemente im Schiffbau erhebliche Vorteile.
- 10 • Die Reaktionsmischung enthaltend die Polyetherpolyalkohole zur Herstellung von (ii) weist eine deutlich niedrigere Viskosität als Reaktionsmischungen auf der Basis von Polyesterpolyalkoholen auf. Dadurch ist eine einfachere und schnellere Fertigung der Verbundelemente möglich.
- 15 • Der bevorzugte Gehalt an Füllstoffen in den bevorzugten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten bewirkt eine Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von (ii) und damit eine Angleichung an die Koeffizienten von (i) und (iii). Spannungen zwischen (i), (ii) und (iii) durch eine thermischen Belastung insbesondere durch die Umgebungstemperatur, beispielsweise im Falle von Schiffsrümpfen durch unterschiedliche Wassertemperaturen, konnten erfindungsgemäß verringert werden. Die Haftung von (ii) an (i) und (iii) wurde dadurch nachhaltig verbessert.
- 20 • Durch das bevorzugte Bestrahlen der Oberflächen von (i) und (iii) Sand konnte die Haftung von (ii) an (i) und (iii) deutlich verbessert werden. Durch die verbesserte Haftung werden stabilere und haltbarere Konstruktionselemente zugänglich.
- 25
- 30
- 35

Entsprechend finden die erfindungsgemäß erhältlichen Verbundelemente Verwendung vor allem in Bereichen, in denen Konstruktionselemente benötigt werden, die großen Kräften standhalten, beispielsweise als Konstruktionsteile im Schiffbau, z.B. in Schiffsrümpfen, beispielsweise Schiffs doppelrumpfe mit einer äußeren und einer inneren Wand, und Laderaumabdeckungen, oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken oder als Konstruktionselemente im Hausbau, insbesondere in Hochhäusern.

14 12 08 08

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente sind nicht mit klassischen Sandwichelementen zu verwechseln, die als Kern einen Polyurethan- und/oder Polyisocyanurathartschaumstoff enthalten und üblicherweise zur thermischen Isolierung eingesetzt werden. Derartige 5 kannte Sandwichelemente wären aufgrund ihrer vergleichsweise geringeren mechanischen Belastbarkeit nicht für die genannten Anwendungsbereiche geeignet.

10

15

20

25

30

35

40

45

M 22.05.98

Zusammenfassung

Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

5

(i) 2 bis 20 mm Metall,

10

(ii) 10 bis 100 mm kompakte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) Polyetherpolyalkoholen gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Katalysatoren und/oder (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,

15

(iii) 2 bis 20 mm Metall.

20

25

30

35

40

45